

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-326611

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 09-101952

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.1997

(72)Inventor : SUZUKI KIMIHIITO
SUGIURA TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 09 77930 Priority date : 28.03.1997 Priority country : JP

(54) CARBON MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon material for negative electrode of lithium secondary battery, which has a large discharge capacity, a high charge/discharge electric quantity efficiency from the stage in the cycle initial period, and excellent cycle characteristics and load characteristics.

SOLUTION: A power of crude coke manufactured from a coke raw material is subjected to a heat treatment in the oxidative gas atmosphere to be oxidated and turned into graphite so that an intended carbon material in the form of graphite is accomplished, wherein the conditions $d002 \leq 3.337$ nm, $L_c \geq 30$ nm, $CTE \geq 3.0 \times 10^{-6}^{\circ} C^{-1}$, and $R \geq 0.3$ should be met, where $d002$ is the inter-surface distance of the carbon mesh layer according to the X-ray wide angle diffraction method, L_c is the size in the C-axis direction of a crystallite, CTE is the coefficient of thermal expansion, and R is the intensity ratio of the peak near 1360 cm^{-1} to the peak near 1580 cm^{-1} according to the Raman spectrograph using argon laser.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the graphitized-carbon powder which it comes to graphitize after heating the powder of the raw coke manufactured from at least one corks raw material in a petroleum system or coal system heavy oil under oxidizing gas atmosphere and oxidizing. The spacing of carbon ***** in the X-ray wide angle diffraction method in this end of a carbon powder (d_{002}), the size (L_c) of C shaft orientations of a microcrystal, and a coefficient of thermal expansion (CTE) -- and The intensity ratio ($R=I_{1360} / I_{1580}$) to about [1580cm -] one peak of about [1360cm -] one peak in the Raman spectroscopy using the argon laser, respectively $d_{002} \leq 0.337\text{nm}$, $L_c \geq 30\text{nm}$, $\text{CTE} \geq 3.0 \times 10^{-6} \text{ degree C}^{-1}$, the carbon material for lithium secondary battery negative electrodes characterized by being $R \geq 0.3$.

[Claim 2] The carbon material for lithium secondary battery negative electrodes according to claim 1 with which a raw coke is characterized by the bird clapper including 20% or less of volatile matter 1% or more by the weight ratio.

[Claim 3] The carbon material for lithium secondary battery negative electrodes according to claim 1 or 2 which the concentration of a oxidizing gas heat-treats the powder of a raw coke by the bottom of 5% or more of oxidizing atmosphere, and 100-degree-C or more temperature requirement 1000 degrees C or less, and is characterized by the bird clapper.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the carbon material for lithium secondary battery negative electrodes which has high service capacity, high initial efficiency, and the outstanding cycle property.

[0002]

[Description of the Prior Art] The lithium secondary battery which has high-energy density as a power supply for portable electronic communication equipment in recent years began to be carried, and the commercial scene of a lithium secondary battery is quickly expanded with the breadth of the commercial scene of these electronic communication equipment. The negative-electrode material used for the rechargeable battery now is a carbon material, and serves as a key material which influences a cell performance. However, although it is a carbon material, what has various structures, an organization, and a gestalt exists, and, thereby, electrode performances including the operating potential at the time of charge and discharge differ greatly. Now, graphite crystallinity material and low crystallinity material are quataed from the operating environment/conditions of the electronic equipment by the side of loading.

[0003] It is easy to form an intercalation compound with a lithium stably, a lot of lithiums are inserted in between the layers of carbon *****, and graphite crystallinity material has report (for example, electrochemistry and industrial physical chemistry, 61 (2), 1383 (1993)) that service capacity becomes large, so that graphite structure progresses. The amount of insertion of a lithium generates various stage structures, and in the field in which they live together, when it constructs and is made a cell, it becomes possible to obtain high power from the things (for example, J. Electrochem. Soc., 140, 9, 2490 (1993), etc.) for which it has flatness and the voltage near a lithium metal. Finally, it is the ideal graphite lamellar compound LiC_6 of a graphite and a lithium. It is formed and, generally let service capacity in this case (372 mAh/g) be the geometric capacity (threshold value) of carbon negative-electrode material. However, crystallinity followed on becoming high by one side, the side reaction which does not participate in cell reactions, such as decomposition of the electrolytic solution, on a carbon-material front face at the time of first-time charge occurred, and there was a problem of it becoming impossible to take out as quantity of electricity in a subsequent charge-electric discharge process (for example, J. Electrochem. Soc., 117, 222, etc. (1970)).

[0004] The quantity of electricity efficiency of the dope / ** dope from a first-time cycle of low crystallinity material is comparatively high to it. With there being few rates of the edge section of carbon **** exposed to a carbon-material front face which serves as an origin of the decomposition reaction of the electrolytic solution, since the graphite sheet is not developed, since the activity is not high as for this, it is considered to b becaus for a d composition reaction to seldom advance. However, since, as for the reaction of this material and a lithium, reactions other than a graphite-lamellar-compound formation reaction mainly advanced, the voltage changed a lot with the dope / ** dope reaction of a lithium, and wh n it construct d and was made a cell, it had the problem that high power could not be obtained.

[0005] In order to solve these problems, the attempt which proposes th material of the multilayer

structure which covered the front face of graphite crystallinity material with low crystallinity material is made (for example, JP,4-368778,A, JP,5-94838,A, JP,5-217604,A, JP,5-307976,A, JP,6-267531,A, JP,7-302595,A, etc.). These cover an organic compound to the graphite crystallinity material used as what pyrolyzes contacting the liquid phase in that which carbonizes after making an organic compound pyrolyze by the gaseous phase to the graphite crystallinity material used as (1) nucleus, if it divides roughly, and the carbonaceous object used as (2) nuclei, and forms a surface carbonaceous object, and (3) nuclei, pyrolyze it by solid phase, and make a carbonaceous object form. However, after each of these coats with low crystallinity material the thing in which the graphite crystallinity material or the carbonaceous object used as a nucleus was made to form beforehand in the bottom of a gaseous phase, the liquid phase, and solid phase, they are carbonized, and a process is complicated and a manufacturing cost becomes high — in addition, it is difficult to obtain as powder with the fixed configuration of the suitable range for what was coated and prepared to be mutual-alike to a carbonaceous object, paste it, and to be used as an electrode — and The technical problem that surface homogeneity and control of thickness can be difficult to be stabilized, and a high electrode performance cannot be demonstrated occurs.

[0006] Calcining pitch coke which heat-treats the raw coke containing volatile matter at the bottom of a reducing atmosphere, and temperature higher than 1000 degrees C, and is obtained, Since it belongs to the category of the graphitizability material from which removal of volatile matter and the polycondensation reaction of condensation polycyclic aromatic series are advanced, aromatic structure is developed, and a graphite crystal tends to develop in subsequent graphitization processing, the distance between layers of carbon ***** near a natural graphite is approached by graphitization processing in the temperature field 2800 degrees C or more of a super-elevated temperature. Although this graphitization pitch coke is under small current density, it realizes mostly service capacity (372 mAh/g) expected theoretically, moreover is stabilized, is reported to be able to carry out a charge-and-discharge cycle (J. 137 Electrochem.Soc., 2009 (1990)), and is a very attractive material.

[0007] As a result of studying the electrode characteristic wholeheartedly about the glow pitch coke powder in extensive, this invention persons found out that the coefficient of thermal expansion which reflects the organization of corks strongly was very important for the electrode characteristic, especially a load characteristic, and applied previously (JP,7-282799,A). Moreover, as a result of inquiring from a viewpoint of the crystal structure, service capacity found out the bird clapper greatly, so that the degree of graphitization became high (electrochemistry and industrial physical chemistry, 61 (2), 1383 (1993)). Furthermore, as a result of the edge section of carbon ***** exposed to a front face in the end of a carbon powder it is thought that it participates in side reaction, such as an electrolytic decomposition reaction, paying its attention comparatively (orientation state of the microcrystal in a surface layer) and inquiring, initial efficiency found out the bird clapper highly, so that there were few rates of the edge section of carbon *****. However, as compared with other graphitized-carbon material, as for the initial efficiency of the super-elevated-temperature heat treatment (2800 degrees C – 3000 degree-C baking) article of the usual calcined coke, the improvement of the further performance was called for low (50 – 80%). Therefore, for the further improvement in an electrode performance of pitch coke, it is important to develop the carbon material which has the disordered structure in the surface-layer portion of a carbon powder which has the optimal coefficient of thermal expansion (organization) and a high degree of graphitization, and is not obtained in the usual super-elevated-temperature heat treatment of a calcined coke.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims to let the charge-and-discharge efficiency from the stage in early stages of a cycle offer the carbon-powder end as a high negative-electrode material for lithium secondary batteries, holding high service capacity and the outstanding cycle property in view of the above-mentioned problem.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention persons found out that they were the organization of a carbon material, and the factor to which the crystal structure governs the electrode

characteristic greatly, as a result of examining calcining pitch coke as a carbon material for lithium secondary battery negative electrodes which has high service capacity and high initial efficiency. however, it is constant-rate **** about volatile matter since what graphitized the calcined coke was not enough as initial efficiency, as a result of inquiring further wholeh artedly -- it found out that initial efficiency was sharply improved in the graphitized-carbon powder which carried out super-elevated-temperature heat treatment, and prepared raw-coke powder after heating and oxidizing under oxidizing gas atmosphere This considered what has been attained because has few rates of the edge section of carbon **** which has the structure in which the portion of the surface layer in the end of a carbon powder was confused rather than the usual heat treatment article, therefore participates in the decomposition reaction of the electrolyte in early stages of charge and discharge and activity is not high as a result of Raman spectrum spectrometry. this invention is completed based on this knowledge. in addition, the base of the carbon material which cannot have the melting point, but can be mostly carbonized and graphitized by solid phase which is manufactured by carrying out the pyrolysis polycondensation reaction of the corks raw material obtained from at least one of a petroleum system or coal system heavy oil with a raw coke here, and consists of condensation polycyclic aromatic series to which a part of aliphatic side chain which is rich in reactivity was left behind -- it is a raw material

[0010] Namely, the carbon material for lithium secondary battery negative electrodes of this invention It is the graphitized-carbon powder which it comes to graphitize after heat-treating the powder of the raw coke manufactured from at least one corks raw material in a petroleum system or coal system heavy oil under oxidizing gas atmosphere and oxidizing. The spacing of carbon ***** in the X-ray wide angle diffraction method in this end of a carbon powder (d_{002}), the size (L_c) of C shaft orientations of a microcrystal, and a coefficient of thermal expansion (CTE) -- and The intensity ratio ($R=I_{1360} / I_{1580}$) to about [1580cm⁻¹] one peak of about [1360cm⁻¹] one peak in the Raman spectroscopy using the argon laser, respectively $d_{002} \leq 3.337\text{nm}$, It is characterized by being $L_c \geq 30\text{nm}$, $\text{CTE} \geq 3.0 \times 10^{-6} \text{ degree C}^{-1}$, and $R \geq 0.3$.

[0011] Furthermore, as for the raw coke used here, what contained 20% or less of volatile matter 1% or more by the weight ratio is desirable.

[0012] Moreover, it is characterized by the concentration of a oxidizing gas heat-treating the powder of a raw coke under 5% or more of oxidizing atmosphere by 100-degree-C or more temperature requirement 1000 degrees C or less in manufacturing this graphitized-carbon powder.

[0013] The expression method of various physical-properties values used for the convention of the carbon material for lithium secondary battery negative electrodes of this invention and a measuring method are shown below.

[0014] (1) X-ray diffraction method -- The high purity silicon is used for X line source and the standard substance for d_{002} and L_c CuK α , a diffraction peak is measured to a carbon material (002), and d_{002} and L_c are computed from the peak position and its half-value width, respectively. According to the **** method, the concrete method is indicated for the calculation method by "carbon fiber" (modern edit company, March, Showa 61 issue) 733-742 page etc.

[0015] (2) Coefficient of thermal expansion (CTE)

2-1) grind and adjust binder-pitch powder to sample adjustment profit **** graphitized-carbon powder so that a pin mill etc. may be used and average grain size may be set to 10-30 micrometers in 30 - 50% of the weight of the thing which came out of comparatively and which was mixed and kneaded

[0016] By kneading using a kneader by time predetermined at 200-300 degrees C, and the open system for mixture, the volatile component in a binder pitch is removed and the crack by bulging at the time of baking of the molding object used for measurement is prevented.

[0017] 2-2) Carry out press molding of the sample adjusted by molding, baking, and the graphitization processing 2-1 using metal mold, and carry out preliminary molding of the block. Furthermore, the block which performed the last molding and cast this block by the CIP (directions hydrostatic-pressure press, such as between the colds) method is held at a temperature up and 2600 degrees C to 2600 degrees C by the comparatively loose programming rate under an inert atmosphere for 1 hour, the binder-pitch component under block is graphitized, and test sample is prepared.

[0018] 2-3) Cut down a 10mmx10mmx50mm molding object from the block in which coefficient of thermal expansion carried out measurement graphitization processing. The length of this molding object is measured at a room temperature (LRT) and 500 degrees C (L500), and it is lower formula $CTE=(L500-LRT)/LRT \times (500-\text{room temperature})$.

It is alike and coefficient of thermal expansion (CTE) is computed more.

[0019] (3) Raman using the argon laser which has the wavelength of 514.5nm for about [1580cm⁻¹ -] one Raman spectrum corresponding to E_{2g} type vibration which is equivalent to the lattice vibration in **** among nine sorts of lattice vibration which Raman-spectroscopy --R=I1360 / I1580 graphite structure has, and about [1360cm⁻¹ -] one Raman spectrum which mainly reflected disorder of the crystal structures, such as a crystal defect in the surface section, and random interstratification, -- a spectrum -- measure by the analyzer (Japan a spectrum shrine NR1100) The intensity-ratio R=I1360 / I1580 is computed from the peak intensity of each Raman spectrum. However, the sample used for this measurement should prepare the average grain size so that it might be set to 10-30 micrometers.

[0020] (4) Compute from the weight change before and behind the insertion at the time of inserting for 5 minutes what put 1g of volatile-matter raw cokes into the magnetic crucible, and covered in the furnace held at 950 degrees C.

[0021]

[Embodiments of the Invention] The concrete content of this invention is described below.

[0022] this invention by carrying out graphitization processing, after heat-treating the raw coke from which the graphitization containing the volatile matter before calcining tends to develop under oxidizing gas atmosphere and oxidizing It makes it possible to show high initial charge-and-discharge efficiency, holding high service capacity and the outstanding cycle property, since it becomes the structure of graphitized-carbon powder in which the surface portion was confused at least as compared with what carried out graphitization processing of the calcined coke which does not contain volatile matter.

[0023] Namely, this invention aims at improving the initial charge-and-discharge efficiency of the glow corks in promising as a carbon negative-electrode material for lithium secondary batteries. In order to make it the structure in which the surface portion in the end of a carbon powder was confused further, a degree of graphitization being high and holding a precise organization for an optical-anisotropy phase moderately, after heat-treating under oxidizing gas atmosphere using the raw-coke powder containing volatile matter, it comes to complete by carrying out super-elevated-temperature heat treatment. Therefore, when this invention oxidizes an aliphatic side chain, an aromatic hydrocarbon, etc. which are rich in reactivity under an oxidizing atmosphere, the thing of the carbon-powder end after graphitization made to form the low portion of crystallization is essentially important for a surface portion at least.

[0024] alpha resin (quinoline-insoluble: -- about 50 or more rings have a main ring) which constitutes a raw coke from process of oxidation treatment -- although gamma resin which was mostly rich in hidden reactivity in the aliphatic side chain among a beta resin (toluene-insoluble: -- even about 50 rings of a ring are main) and gamma resin (toluene-soluble: -- about ten or less rings have a main ring) oxidizes preferentially and a part vaporizes as low-molecular aromatic series etc. Most causes a polycondensation in the state of the liquid phase and solid phase, and is considered that the carbon precursor to which the aromatic array of structures was mainly confused according to oxidization by the side-chain part and bridge formation generated. Moreover, since the disordered array in the part to which, as for this carbon precursor, subsequent graphitization also oxidized did not change a lot, became a structure defect and random interstratification and development of graphite structure was checked, the graphitization powder guesses that high initial efficiency will be shown by leaps and bounds. this invention succeeds in developing the graphitized-carbon powder in which the initial high efficiency of charge and discharge is shown, holding the cycle property excellent in high service capacity, as a result of introducing crosslinking reaction positively by making it heat-treated and oxidize under oxidizing gas atmosphere, before graphitizing using the raw coke which left such a reactant high component.

[0025] It became clear that it is required to fill $d_{002} \leq 0.337\text{nm}$ and $L_c \geq 30\text{nm}$ as a parameter by the X-ray diffraction method which specifies carbonaceous material about the degree of

graphitization which is the index of the development degree of graphite structure. d_{002} For the low reason, in the case of 0.337nm and $L_c < 30\text{nm}$, the grade of development of graphite structure had the small amount of dopes of a lithium, and was not able to obtain high service capacity to it. [0026] Let a coefficient of thermal expansion (CTE) be a parameter about the development degree of an optical-anisotropy phase. Generally, it is known that a coefficient of thermal expansion (CTE) will reflect well the grade of detailed-izing of the organization in the end of a carbon powder. That is, when an organization is large (an optical anisotropic texture progresses), CTE is small, and CTE becomes large, so that an organization becomes detailed. As a result of examining this organization and a negative-electrode property, that it is required to fill $\text{CTE} \geq 3.0 \times 10^{-6} \text{ degree C}^{-1}$ made the coefficient of thermal expansion (CTE) clear. Since detailed-izing of an organization was inadequate in $\text{CTE} < 3.0 \times 10^{-6} \text{ degree C}^{-1}$, a load characteristic was not good.

[0027] Let the intensity ratio ($R = I_{1360} / I_{1580}$) to 1580cm^{-1} of 1360cm^{-1} band in Raman spectroscopy using argon laser 1 band be a parameter about the grade of crystallization of the surface layer in the end of a carbon powder. Reflecting the degree of the regularity of the laminating array of the graphite layer in the surface portion of material, this R value means that crystal structure of the surface portion of the material is confused, when an R value is large. As a result of examining this R value from a viewpoint of initial efficiency, it became clear that it is required to fill $R \geq 0.3$. In the case of $R < 0.3$, initial efficiency was only about 60%, and sufficient performance was not obtained. Crystallization of a surface layer progressed too much and this was considered for the decomposition reaction of the electrolyte in a front face to become easy to advance in the end of a carbon powder.

[0028] The raw coke used for this invention is a carbonaceous material which is easy to form the graphite structure (laminating array regularity of a graphite layer) optimal as a carbon negative-electrode material for lithium secondary batteries, and it is desirable that it is what contains volatile matter 20% or less 1% or more by the weight ratio. It is 15% or less 5% or more still more preferably. When there was less volatile matter than 1%, how to confuse the crystal layer in the material-list side formed of subsequent oxidation treatment was inadequate, and the initial efficiency of the carbon-powder end after graphitization was not high. Moreover, when volatile matter exceeds 20%, for a low reason, the manufacture yield of the graphitized-carbon powder finally obtained is not desirable from the reason for economical. that from which graphite crystallinity tends to develop by baking about the heavy oil which is the raw material of a raw coke, and the plain-gauze cone (graphitizability) of the so-called graphitization — although things are essentially important and do not restrict especially the raw material, the thing which consists of at least one of a petroleum system or coal system heavy oil, or the thing which performed and reformed catalytic hydrotreating etc. to these heavy oil again may be used

[0029] Moreover, as for the configuration of the raw-coke powder used by this invention, it is desirable to set average grain size to 50 micrometers or less. It was difficult it to have become difficult to cast in uniform thickness, when creating the electrode of the thickness around 100 micrometers carried in a practical use cell, if there are it becoming difficult to insert a lithium's to the interior of material, a carbonaceous powder utilization factor's falling and service capacity's becoming small, if average grain size's exceeds 50 micrometers, and a thing of a coarse grain size, and to have made the electrode performance of carbonaceous powder fully discover.

[0030] Although the above trituration methods of a raw coke do not restrict this at all if they are the methods and equipment which fulfill that it is the range of an above-mentioned average grain size, a friction trituration type ball mill, a shock compression trituration type oscillating disc mill, a vibration ball mill, a jet mill, a shearing trituration type cutting mill, a pin mill, etc. can be used for them, for example.

[0031] It is desirable for the concentration of an oxidizing gas to process under 5% or more of oxidizing atmosphere from the purpose which fully oxidizes only a powdered surface portion about the conditions which oxidize raw-coke powder at 100-degree-C or more temperature of 1000 degrees C or less. 100 degrees C or more 700 degrees C or less are 150 degrees C or more 500 degrees C or less still more preferably more preferably. From the bottom of a low condition, or 100 degrees C , when oxidizing gas concentration processed at low temperature from 5%, oxidation reaction of a raw coke did not fully advance, and since the portion to which the crystal was

confused on the front face of the powder after graphitization was not fully formed, the initial efficiency of the powder after graphitization did not become high. Moreover — the case where processing temperature exceeds 1000 degrees C — the reaction in a raw coke, rather than oxidation reaction by the activity part, the combustion reaction of the raw coke itself advanced rather, and nothing almost remained after the reaction. About an oxidizing atmosphere, on a front face, raw-coke powder can process suitably in mixed-gas atmosphere, such as those mixed atmosphere, the strong nitrogen dioxide of the oxidizing power in a material-list side and air, or a sulfur dioxide, air, and under reduced pressure, an ordinary pressure, or pressurization, for example, homogeneity and although it does not restrict especially if it fully oxidizes. [air independence, an oxygen independent, and] Moreover, although it does not limit especially if raw-coke powder fully oxidizes since it changes with the rates or particle size of volatile matter which are contained in raw-coke powder about the time of heat treatment, it is 5 or less hours still more preferably preferably for 0.1 hours or more for 10 or less hours 0.05 hours or more. Moreover, about the oxidizing zone of the front face of the raw-coke powder formed of oxidation, since oxidation reaction [itself] oxygen spreads and advances with time toward a core from a material-list side, the portion which received oxidation only for the existing specific field in a material-list side strongly does not exist. Furthermore, although this is not restricted especially if the surface portion of raw-coke powder has fully oxidized about the oxidation grade, the atomic ratio to the carbon of the oxygen contained in the raw-coke powder of a raw material from the first if it illustrates is received. It is desirable for the atomic ratio to the carbon of the oxygen contained in the material after receiving oxidation treatment to oxidize so that it may become 30 or less times 1.1 or more times still more preferably 50 or less times 1.01 or more times. In less than 1.01 times, the oxidation grade was inadequate, and in order that crystallization of the material-list side portion after graphitization might progress too much, initial efficiency did not become high. On the other hand, when oxidation treatment was carried out to 50 or more times, oxidation and crosslinking reaction advanced too much over the whole raw-coke powder, although high initial efficiency was shown, since the whole graphite structure was not fully able to progress the carbon-powder end after graphitization processing, a lithium could not fully dope and service capacity did not become high.

[0032] It is related with molding of the graphitized-carbon powder which this invention offers. It is possible to cast by the method usually used to the powdered cell active material used for a lithium cell. Although the performance of graphitized-carbon powder is fully pulled out, and it is not restricted to this at all if ***** to powder is high and electrochemically [chemically and] stable, if it illustrates There is the method of making fluorine system resin powder, such as a polytetrafluoroethylene, graphitized-carbon powder at a binder, and blending dryly and kneading after adding isopropyl alcohol etc. Moreover, after adding resin powder, such as polyethylene and polyvinyl alcohol, to graphitized-carbon powder, a dry-blending object is inserted in metal mold, and there is also the method of casting with a hotpress. Furthermore, water-soluble binders, such as fluorine system resin powder, such as a polyvinylidene fluoride, or a carboxymethyl cellulose, are made graphitized-carbon powder at a binder, and a slurry can be created by mixing using solvents, such as N-methyl pyrrolidone, a dimethylformamide or water, and alcohol, and it can cast by applying and drying on a charge collector.

[0033] Although the carbon material of this invention can be suitably combined with a positive active material and an organic-solvent system electrolyte and can be used, these organic-solvent system electrolytes or positive active materials will not restrict especially this, if it can usually use for a lithium secondary battery.

[0034] As a positive active material, it is lithium content transition-metals oxide $\text{LiM}(1)1-x\text{M}(2) x \text{O}_2$ (the inside X of a formula is the numeric value of the range of $0 \leq X \leq 1$), for example. M in a formula (1) and M (2) express transition metals. Co, nickel, Mn, Cr, Or it consists of at least on kind of Ti, V, Fe, Zn, aluminum, In, and Sn, it is $\text{LiM}(1)2-y \text{M}(2) y \text{O}_4$ (the inside Y of a formula is the numeric value of the range of $0 \leq Y \leq 1$). M in a formula (1) and M (2) express transition metals. Co, nickel, Mn, Cr, Consist of at least one kind of Ti, V, Fe, Zn, aluminum, In, and Sn. a transition-metals chalcogen ghost and a banazin-san ghost (V — 2O_5 , $\text{V}_6 \text{O}_{13}$, and $\text{V}_2 \text{O}_4$ —) $\text{V}_3 \text{O}_8$, etc. and its Li compound, general formula $\text{M}_x \text{Mo}_6 \text{S}_{8-y}$ (the inside X of a formula is $0 \leq X \leq 4$, and Y is

the numeric value of the range of $0 \leq Y \leq 1$ the inside M of a formula — m tals including transition metals — expressing — the Chevrel phase compound express d or activated carbon, an activated carbon fiber, etc. can be used

[0035] As an organic solvent in an organic-solvent system electrolyt Although not restricted especially, for example Propylene carbonate, Ethylene carbonate, dimethyl carbonat , diethyl carbonate, 1 and 1- and 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, Gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, the 4-methyl -1, 3-dioxolane, an anisole, Diethylether, a sulfolane, a methyl sulfolane, an acetonitrile, Chloro nitril, a propionitrile, trimethyl borate, silicic-acid tetramethyl, A nitromethane, a dimethylformamide, N-methyl pyrrolidone, ethyl acetate, trimethyl ORUTO formate, a nitrobenzene, a benzoyl chloride, and bromination — a benzoyl — Independent or two or more kinds of mixed solvents, such as tetrahydrothiophene, dimethyl sulfoxide, 3-methyl-2-oxazolidone, ethylene glycol, an ape fight, and a dimethyl ape fight, can be used.

[0036] As an electrolyte, each what are better known than before can be used. For example, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , and LiAsF_6 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$, LiCl , LiBr , and LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3)(2\text{CHOSO}_2)_2\text{N}$, and $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_3(2\text{CF}_3)]_4$ etc. — a kind or two sorts or more of mixture can be mentioned

[0037]

[Example]

The raw-coke lump containing the volatile matter of each rate of Table 1 which prepared the corks raw material obtained from example 1 coal system heavy oil by the delayed coking process was ground for 1 minute using the oscillating disc mill. After heat-treating the raw-coke powder after trituration (average grain size of 15 micrometers) at 300 degrees C among the bottom air of an ordinary pressure for 2 hours and oxidizing, the temperature up was carried out at the speed of 10 degrees C/m, and graphitization processing was performed at 3000 degrees C for 1 hour. Each index of the degree of crystallization in the crystal structure of the obtained graphitization powder, an organization, and a surface portion is as in Table 1. It is same in the graphite crystallinity by the quantitative difference in volatile matter, and an organization, and only the peak intensity ratios of a Raman spectrum differed.

[0038]

[Table 1]

| サンプルNo. | 揮発分(%) | d(nm) | Lc(nm) | CTE(E-6/°C) | R(-) |
|---------|--------|--------|--------|-------------|------|
| 1 | 5 | 0.3367 | 48 | 3.3 | 0.32 |
| 2 | 7 | 0.3366 | 46 | 3.3 | 0.35 |
| 3 | 10 | 0.3367 | 52 | 3.4 | 0.39 |
| 4 | 12 | 0.3367 | 53 | 3.3 | 0.41 |
| 5 | 15 | 0.3368 | 58 | 3.4 | 0.45 |

[0039] Thus, polytetrafluoroethylene powder was added to the prepared graphitized-carbon powder 5% of the weight as a binder, it kneaded using isopropyl alcohol, and the electrode sheet of about 0.1mm ** was created, it started to about 10.53mg (it converts into a carbon material and is 10mg), and the negative-electrode electrode was created by being stuck to nickel mesh which is a charge collector by pressure.

[0040] The common-name trilateral formula cell which used the counter electrode in order to evaluate the electrode characteristic in the single electrode of the above-mentioned molding electrode, and used the lithium metal for the reference pole was used. In the electrolytic solution, it is LiPF_6 to the mixed solvent (they are 1:1 mixtures at a volume ratio) of thyl ne carbonate and diethyl carbonate. What was dissolved at a rate of 1 mol/l was used. Moreover, on the occasion of the charge and discharge test, charge and electric discharge were perform d by the constant current (0.5 mA/cm²) under potential regulation. The potential range was set to 0V to 1.0V (lithium metal criteria). The result of the electrode charact ristic is shown in Tabl 2.

[0041]

[Table 2]

| サンプルNo. | 放電容量(mAh/g) | | 充放電効率(%) | |
|---------|-------------|----------|----------|------|
| | 1 回目 | 1 0 0 回目 | 1 回目 | 3 回目 |
| 1 | 310 | 295 | 85 | 100 |
| 2 | 312 | 294 | 87 | 100 |
| 3 | 307 | 290 | 90 | 100 |
| 4 | 308 | 290 | 89 | 100 |
| 5 | 315 | 299 | 91 | 100 |

[0042] In the lithium dope in early stages of carbon material, since a part for the about [0.8V] potential flat part considered that side reaction, such as an electrolytic decomposition reaction, is advancing (plateau) was hardly observed, initial charge-and-discharge efficiency became very high, and it changed stably at 100% mostly after 3 cycle eye. Moreover, service capacity was also high, that of the capacity fall accompanying a charge-and-discharge cycle was small, and had the electrode performance which was very excellent.

[0043] The raw-coke lump which contains the volatile matter which prepared the corks raw material obtained from example 2 coal system heavy oil by the delayed coking process 8% was ground for 1 minute using the oscillating disc mill. After heat-treating and oxidizing on each conditions which showed the raw-coke powder after trituration (average grain size of 18 micrometers) under the ordinary pressure in Table 3, the temperature up was carried out at the speed of 10 degrees C/m, and graphitization processing was performed at 3000 degrees C for 1 hour. Each index of the degree of crystallization in the crystal structure of the obtained graphitization powder, an organization, and a surface portion is as in Table 3. In addition, with the sample 13, it is that with which samples 15-18 mixed nitrogen for what mixed the sulfur oxide for what mixed the nitrogen dioxide 2% to air as an oxidization gas atmosphere 2% to air with the sample 14 to air or air using pure oxygen except it, and oxidation treatment was performed. The peak intensity ratio of a Raman spectrum changed with oxidation-treatment conditions.

[0044]

[Table 3]

| サンプルNo. | 酸化ガス濃度(%) | 処理温度(℃) | 処理時間(Hr) | d(nm) | Lc(nm) | CTE(E-6/℃) | R(-) |
|---------|-----------|---------|----------|--------|--------|------------|------|
| 6 | 5 | 250 | 2 | 0.3365 | 45 | 3.4 | 0.34 |
| 7 | 5 | 300 | 2 | 0.3364 | 42 | 3.4 | 0.38 |
| 8 | 10 | 250 | 2 | 0.3365 | 44 | 3.3 | 0.37 |
| 9 | 10 | 300 | 2 | 0.3365 | 46 | 3.3 | 0.38 |
| 10 | 15 | 250 | 2 | 0.3364 | 44 | 3.4 | 0.36 |
| 11 | 15 | 300 | 2 | 0.3365 | 46 | 3.3 | 0.38 |
| 12 | 20 | 300 | 2 | 0.3365 | 44 | 3.3 | 0.39 |
| 13 | 20 | 300 | 2 | 0.3367 | 35 | 3.4 | 0.48 |
| 14 | 20 | 300 | 2 | 0.3365 | 42 | 3.4 | 0.41 |
| 15 | 100 | 300 | 0.5 | 0.3367 | 38 | 3.4 | 0.49 |
| 16 | 100 | 300 | 1 | 0.3368 | 32 | 3.3 | 0.51 |
| 17 | 100 | 300 | 1 | 0.3368 | 33 | 4.5 | 0.52 |
| 18 | 100 | 300 | 1 | 0.3370 | 30 | 5.2 | 0.50 |

[0045] Thus, to the prepared pitch coke powder, the electrode sheet was created by the same technique as an example 1, and the negative-electrode electrode was created to it.

[0046] The evaluation method of the electrode characteristic in the single electrode of the above-mentioned molding electrode is LiClO₄ in the electrolytic solution to the mixed solvent (they are 1:1 mixtures at a volume ratio) of ethylene carbonate and dimethyl carbonate. According to th example 1, it carried out except having used what was dissolved at a rate of 1 mol/l. The result of the electrode characteristic is shown in Table 4.

[0047]

[Table 4]

| サンプルNo. | 放電容量(mAh/g) | | 充放電効率(%) | |
|---------|-------------|----------|----------|------|
| | 1 回目 | 1 0 0 回目 | 1 回目 | 3 回目 |
| 6 | 311 | 288 | 85 | 100 |
| 7 | 310 | 290 | 86 | 100 |
| 8 | 308 | 288 | 86 | 100 |
| 9 | 307 | 289 | 88 | 100 |
| 10 | 304 | 290 | 88 | 100 |
| 11 | 309 | 293 | 90 | 100 |
| 12 | 312 | 299 | 89 | 100 |
| 13 | 310 | 294 | 89 | 100 |
| 14 | 309 | 290 | 88 | 100 |
| 15 | 307 | 289 | 87 | 100 |
| 16 | 310 | 290 | 90 | 100 |
| 17 | 305 | 290 | 91 | 100 |
| 18 | 303 | 291 | 92 | 100 |

[0048] In the lithium dope in early stages of carbon material, since a part for the about [0.8V] potential flat part considered that side reaction, such as an electrolytic decomposition reaction, as well as an example 1 is advancing (plateau) was hardly observed, initial charge-and-discharge efficiency was very high, and changed stably at 100% mostly after 3 cycle eye. Moreover, service capacity was also high, that of the capacity fall accompanying a charge-and-discharge cycle was small, and was the outstanding electrode performance.

[0049] The coin type cell (it considers as Cells A, B, C, and D respectively.) was created using the carbonaceous material of the samples 1 and 3 of example 3 example 1, and the samples 12 and 16 of an example 2 (size [of a cell]; 2.3mm in outer-diameter 20mmphi, thickness), and the cell property was investigated.

[0050] The negative electrode added polyvinylidene-fluoride powder 5% of the weight as a binder in the end of each carbon powder, it mixed using N-methyl pyrrolidone and it created the slurry, it created the electrode sheet by applying and drying so that it might become thickness uniform on copper foil, and it created the negative-electrode electrode by starting circularly [the diameter phi of about 16mm] from this sheet.

[0051] On the other hand, a positive electrode is LiCoO₂ prepared from a lithium carbonate and cobalt carbonate. It used and KETCHIEN black was added for polyvinylidene-fluoride powder to this powder 5% of the weight 5% of the weight, it mixed using N-methyl pyrrolidone, the slurry was prepared, and the electrode sheet was created by applying and drying uniformly on aluminum foil. The positive-electrode electrode was created by starting circularly [the diameter phi of about 16mm] from this sheet.

[0052] The above positive-electrode electrode and a negative-electrode electrode are used, and it is the electrolytic solution. It is LiBF₄ to the mixed solvent (volume-ratio 1:1 mixture) of ethylene carbonate and dimethyl carbonate. Using what was dissolved by the concentration of 1 mol/l, the nonwoven fabric of polypropylene was used for the separator, the short form coin configuration cell was created, and the constant-current (0.5 mA/cm²) charge and discharge test was performed under the potential range which set 3.0V and charge upper limit voltage to 4.2V for the electric discharge minimum voltage of terminal voltage. The test result is shown in Table 5. In every coin type cell, a result which reflected the unipolar test result of a carbon negative electrode very well was brought. That is, in the early charge-and-discharge cycle, it became very high charge-and-discharge efficiency, became 5 cycle eye with 100%, and, also after that, changed at 100%. Moreover, the service capacity per weight of a carbon material was also high, that of the capacity fall accompanying a charge-and-discharge cycle was v ry small, and was the outstanding electrode performance.

[0053]

[Table 5]

| 電池No. | 放電容量(mAh/g)※ | | 充放電効率(%) | |
|-------|--------------|-------|----------|-----|
| | 1回目 | 100回目 | 1回目 | 5回目 |
| A | 301 | 293 | 82 | 100 |
| B | 298 | 289 | 85 | 100 |
| C | 305 | 295 | 86 | 100 |
| D | 304 | 292 | 86 | 100 |

※炭素粉末1g当たりの放電容量を示す。

[0054] The calcining pitch coke lump which calcinated the same raw-coke lump as having used in the example of comparison 1 example 2 for 1 hour, and prepared him at 1500 degrees C under the reducing atmosphere was ground for 1 minute using the oscillating disc mill. The temperature up of the obtained powder (average grain size of 16 micrometers) was carried out at the speed of 10 degrees C/m, and graphitization processing was performed at 3000 degrees C for 1 hour. Each index of the degree of crystallization in the crystal structure of the obtained graphitized-carbon powder, an organization, and a surface portion is as in Table 6. Although the crystal structure and an organization do not change mostly with examples 1 and 2, the peak intensity ratio of a Raman spectrum serves as a quite small value, and is considered to be what has the few disorder of th graphite crystal of a material-list side.

[0055]

[Table 6]

| 黒鉛化温度(℃) | d(nm) | Lc(nm) | GTE(E-6/℃) | R(-) |
|----------|--------|--------|------------|------|
| 3000 | 0.3389 | 35 | 3.5 | 0.20 |

[0056] Thus, the same examination as an example 1 was performed using the prepared graphitized-carbon powder. The result is shown in Table 7. In the lithium dope in early stages of the end of a carbon powder, since a part for the long potential flat part of 0.6V-0.9V (plateau) was observed and side reaction advanced at a remarkable rate, charge-and-discharge efficiency became a low numeric value very much. Moreover, this charge-and-discharge reaction reached to about 100% at last after 5 cycle eye, and it changed at 100% after that.

[0057]

[Table 7]

| 黒鉛化温度(℃) | 放電容量(mAh/g) | | 充放電効率(%) | |
|----------|-------------|-------|----------|-----|
| | 1回目 | 100回目 | 1回目 | 5回目 |
| 3000 | 295 | 210 | 61 | 99 |

[0058] The raw-coke lump containing the volatile matter of each rate shown in example of comparison 2 table 8 was ground for 1 minute using the oscillating disc mill. After 300 degrees C oxidized for 1 hour under each oxygen tension which showed the obtained powder (average grain size of 15 micrometers) in Table 8 under the ordinary pressure, the temperature up was carried out at the speed of 10 degrees C/m, and graphitization processing was performed at 3000 degrees C for 1 hour. Each index of the degree of crystallization in the crystal structure of the obtained graphitized-carbon powder, an organization, and a surface portion is as in Table 8. Although the crystal structure of each material and an organization do not change mostly with examples 1 and 2, the peak intensity ratio of a Raman spectrum serves as a quite small value, and is considered to be what has th few disorder of the graphite crystal of a material-list side.

[0059]

[Table 8]

| サンプルNo. | 揮発分(%) | 酸化ガス濃度(%) | d(nm) | Lc(nm) | CTE(E-6/°C) | R(-) |
|---------|--------|-----------|--------|--------|-------------|------|
| 19 | 0.1 | 20 | 0.3365 | 48 | 3.3 | 0.21 |
| 20 | 0.3 | 20 | 0.3366 | 46 | 3.4 | 0.23 |
| 21 | 10 | 1 | 0.3367 | 42 | 3.4 | 0.20 |
| 22 | 10 | 3 | 0.3367 | 41 | 3.3 | 0.22 |

[0060] Thus, the same examination as an example 1 was performed using the prepared graphitized-carbon powder. The result is shown in Table 9. In the lithium dope in early stages of the end of a carbon powder, since a part for the long potential flat part of 0.6V-0.9V (plateau) was observed and side reaction advanced at a remarkable rate, charge-and-discharge efficiency became a low numeric value very much. Moreover, this charge-and-discharge reaction reached to about 100% at last after 5 cycle eye, and it changed at 100% after that.

[0061]

[Table 9]

| サンプルNo. | 放電容量(mAh/g) | | 充放電効率(%) | |
|---------|-------------|-------|----------|-----|
| | 1回目 | 100回目 | 1回目 | 5回目 |
| 19 | 308 | 283 | 63 | 99 |
| 20 | 304 | 280 | 87 | 100 |
| 21 | 302 | 279 | 61 | 99 |
| 22 | 303 | 277 | 65 | 100 |

[0062] Under an ordinary pressure and in air, 1200 degrees C, when it oxidized for 1 hour, all material burned and did not remain the same raw-coke powder as having used in the example of comparison 3 example 2 at all.

[0063]

[Effect of the Invention] It is the carbon negative-electrode material for lithium secondary batteries of this invention so that clearly also from the above explanation. Are the graphitized-carbon powder which graphitizes the raw-coke powder containing volatile matter after oxidizing under an oxidizing atmosphere, and is prepared, the graphite crystallinity of the whole material is high, and it has had the detailed organization of an optical-anisotropy phase. Since it becomes the low structure of crystallization in a surface portion in the end of a carbon powder which is not obtained in super-elevated-temperature heat treatment of the usual calcined-coke powder, after the fall of high service capacity and the service capacity to the repeat of charge and discharge holds the few outstanding cycle property The charge-and-discharge efficiency of insertion-desorption of a lithium is very high. Therefore, when this material is used as a negative electrode, it becomes possible to manufacture the big practical use cell of small, lightweight, and capacity.

[0064]

[Translation done.]

JPA-10-326611

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-326611

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

| | | | |
|---------------------------|------|--------------|------------------------------------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | Publication date: December 8, 1998 |
| H 0 1 M 4/02 | | H 0 1 M 4/02 | D |
| 4/58 | | 4/58 | |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|----------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平9-101952 | (71) 出願人 | 000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号 |
| (22) 出願日 | 平成9年(1997)4月18日 | (71) 出願人 | 000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区新川二丁目31番1号 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平9-77930 | (72) 発明者 | 鈴木 公仁 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 |
| (32) 優先日 | 平9(1997)3月28日 | (72) 発明者 | 杉浦 勉 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 八田 幹雄 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池負極用炭素材料

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池用炭素負極材料として好適な、放電容量が大きく、サイクル初期の段階からの充放電電気量効率が高く、サイクル特性、負荷特性に優れた材料を提供する。

【解決手段】 コークス原料より製造した生コークスの粉末を酸化性ガス雰囲気下で熱処理して酸化した後に黒鉛化して調製した黒鉛化炭素粉末であり、X線広角回折法における炭素網面層の面間隔 (d_{002}) 及び結晶子のC軸方向の大きさ (L_c)、熱膨張係数 (CTE)、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法における 1360 cm^{-1} 近傍のピークの 1580 cm^{-1} 近傍のピークに対する強度比 (R) がそれぞれ

$d_{002} \leq 3.337\text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30\text{ nm}$ 、 $\text{CTE} \geq 3.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、 $R \geq 0.3$

であることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 石油系又は石炭系重質油のうちの少なくとも一つのコークス原料より製造した生コークスの粉末を酸化性ガス雰囲気下で加熱して酸化した後に黒鉛化してなる黒鉛化炭素粉末であって、該炭素粉末のX線広角回折法における炭素網面層の面間隔 (d_{002})、結晶子のC軸方向の大きさ (L_c)、熱膨張係数 (CTE)、及び、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法における 1360 cm^{-1} 近傍のピークの 1580 cm^{-1} 近傍のピークに対する強度比 ($R = I_{1350}/I_{1580}$) がそれぞれ $d_{002} \leq 0.337\text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30\text{ nm}$ 、 $\text{CTE} \geq 3.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、 $R \geq 0.3$ であることを特徴とするリチウム二次電池負極用炭素材料。

【請求項2】 生コークスが重量比で1%以上20%以下の揮発分を含んでなることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池負極用炭素材料。

【請求項3】 生コークスの粉末を酸化性ガスの濃度が5%以上の酸化雰囲気下、 100°C 以上 1000°C 以下の温度範囲で熱処理してなることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池負極用炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い放電容量と高い初期効率、優れたサイクル特性を兼ね備えたリチウム二次電池負極用炭素材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の携帯用電子通信機器用電源として高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が搭載されはじめ、これら電子通信機器の市場の広がりと共にリチウム二次電池の市場は急速に拡大している。現在その二次電池に使用されている負極材料は炭素材料であり、電池性能を左右するキーマテリアルとなっている。しかし、炭素材料とはいえ多種多様な構造、組織、形態を有するものが存在し、それにより充放電時の作動電圧をはじめとする電極性能が大きく異なる。現在、搭載側の電子機器の使用環境/条件から黒鉛結晶性材料、低結晶性材料が棲み分けられている。

【0003】黒鉛結晶性材料は、黒鉛構造が発達するほど、リチウムとの層間化合物を安定に形成しやすく、多量のリチウムが炭素網面層の層間へ挿入され、放電容量が大きくなるという報告(例えば、電気化学及び工業物理解化学、61(2)、1383(1993))がある。リチウムの挿入量により種々のステージ構造を生成し、それらが共存する領域では平坦、且つ、リチウム金属に近い電圧を有する(例えば、J. Electrochem. Soc., 140, 9, 2490(1993)など)ことから、組み電池にした場合に高出力を得ることが可能となる。最終的には黒鉛とリチウムとの理想的な黒鉛層間化合物 LiC が形成され、この場合の放電

容量 (372 mAh/g) が一般に炭素負極材料の理論容量(限界値)とされている。しかし、一方で結晶性が高くなるに伴い、初回の充電時に炭素材料表面で電解液の分解などの電池反応に関与しない副反応が起こり、その後の充電-放電過程で電気量としてとり出すことができなくなってしまうという問題があった(例えば、J. Electrochem. Soc., 117, 222(1970)など)。

【0004】それに対して、低結晶性材料は初回のサイクルからのドーブ/脱ドーブの電気量効率は比較的高い。これは、黒鉛シートが発達していないため、電解液の分解反応の起点となるような炭素材料表面に露出する炭素網面のエッジ部の割合が少なく、且つ、その活性度が高くないため、分解反応があまり進行しないことによるものと思われる。しかしながら、この材料とリチウムの反応は、黒鉛層間化合物形成反応以外の反応が主に進行することから、その電圧はリチウムのドーブ/脱ドーブ反応に伴って大きく変化し、組み電池にした場合に高出力を得ることができないという問題があった。

【0005】これらの問題を解決するために、黒鉛結晶性材料の表面を低結晶性材料で被覆した多層構造の材料を提案する試みがなされている(例えば、特開4-368778号、特開5-94838号、特開5-217604号、特開5-307976号、特開6-267531号、特開7-302595号など)。これらは大別すれば、(1)核となる黒鉛結晶性材料へ有機化合物を気相で熱分解させた後に炭素化するもの、

(2)核となる炭素質物に液相を接触させながら熱分解して表層の炭素質物を形成するもの、(3)核となる黒鉛結晶性材料へ有機化合物を被覆し、固相で熱分解して炭素質物を形成させるものなどである。しかしながら、これらはいずれも核となる黒鉛結晶性材料あるいは炭素質物を予め形成させたものに低結晶性材料を気相、液相、固相下でコーティングした後に炭素化するものであって、工程が複雑で製造コストが高くなるのに加えて、炭素質物へコーティングして調製されたものがお互いに接着するなどして電極として利用されるのに好適な範囲の一定の形状をもった粉末として得ることが困難なこと、及び、表層の均質性や厚みのコントロールが困難なため安定して高い電極性能を発揮させることができないといった課題がある。

【0006】揮発分を含んだ生コークスを還元性雰囲気下、 1000°C より高い温度で熱処理して得られるか焼ピッチコークスは、揮発分の除去や縮合多環芳香族の重縮合反応を進行させて芳香族構造を発達させたものであり、その後の黒鉛化処理で黒鉛結晶が発達しやすい易黒鉛化性材料の部類に属するため、 2800°C 以上の超高温の温度領域での黒鉛化処理により天然黒鉛に近い炭素網面層の層間距離に近づく。この黒鉛化ピッチコークスは、小さな電流密度下ではあるが理論的に予想される放

電容量(372mAh/g)をほぼ実現し、しかも安定して充放電サイクルをさせることができると報告されており(J. Electrochem. Soc., 137, 2009(1990))、非常に魅力的な材料である。

【0007】本発明者らは、広範なか焼ピッチコークス粉末についてその電極特性を鋭意研究した結果、コークスの組織を強く反映する熱膨張係数が電極特性、特に負荷特性に非常に重要であることを見だし、先に出願を行った(特開平7-282799号)。また、結晶構造の観点から検討した結果、黒鉛化度が高くなるほど放電容量が大きくなることを見出した(電気化学及び工業物理化学, 61(2), 1383(1993))。さらに、電解質の分解反応等の副反応に関与すると思われる炭素粉末表面に露出する炭素網面のエッジ部の割合(表面層での結晶子の配向状態)に着目して検討した結果、炭素網面のエッジ部の割合が少ないほど初期効率が高くなることを見出した。しかしながら、通常のか焼コークスの超高温熱処理(2800℃~3000℃焼成)品の初期効率は、他黒鉛化炭素材料と比較して低く(50~80%)、さらなる性能の改善が求められていた。従って、ピッチコークスのさらなる電極性能向上のためには、最適な熱膨張係数(組織)、及び、高い黒鉛化度を有し、且つ、か焼コークスの通常の超高温熱処理では得られないような炭素粉の表面層部分での乱れた構造を有する炭素材料を開発することが重要である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題に鑑み、高い放電容量、優れたサイクル特性を保持したまま、サイクル初期の段階からの充放電効率が高いリチウム二次電池用負極材料としての炭素粉末を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高い放電容量且つ高い初期効率を有するリチウム二次電池負極用炭素材料としてか焼ピッチコークスを検討した結果、炭素材料の組織、及び結晶構造が電極特性を大きく支配する因子であることを見出した。しかしながら、か焼コークスを黒鉛化したものでは初期効率が十分ではなかったため、さらに鋭意検討した結果、特に揮発分を一定量含んだ生コークス粉を酸化性ガス雰囲気下で加熱して酸化した後超高温熱処理して調製した黒鉛化炭素粉末において初期効率が大幅に改善されることを見出した。これは、ラマン分光測定の結果、通常の熱処理品よりも炭素粉末の表面層の部分が乱れた構造を有しており、そのため充放電初期の電解質の分解反応に関与する炭素網面のエッジ部の割合が少なく、且つ、活性度が高くないことで達成できたものと考察した。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。尚、ここでいう生コークスとは、石油系又は石炭系重質油のうち

の少なくとも一つから得られるコークス原料を熱分解重合反応させることにより製造され、反応性に富む脂肪族側鎖が一部残された縮合多環芳香族で構成される、融点を持たずほぼ固相で炭素化、黒鉛化することのできる炭素材料の素原料である。

【0010】即ち、本発明のリチウム二次電池負極用炭素材料は、石油系又は石炭系重質油のうちの少なくとも一つのコークス原料より製造した生コークスの粉末を酸化性ガス雰囲気下で熱処理して酸化した後黒鉛化してなる黒鉛化炭素粉末であって、該炭素粉末のX線回折法における炭素網面層の面間隔(d_{002})、結晶子のC軸方向の大きさ(L_c)、熱膨張係数(CTE)、及び、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法における1360 cm^{-1} 近傍のピークの1580 cm^{-1} 近傍のピークに対する強度比($R = I_{1360}/I_{1580}$)がそれぞれ $d_{002} \leq 3.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $\text{CTE} \geq 3.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、 $R \geq 0.3$

であることを特徴とするものである。

【0011】さらに、ここで用いる生コークスは、重量比で1%以上20%以下の揮発分を含んだものが好ましい。

【0012】また、この黒鉛化炭素粉末を製造するにあたり、生コークスの粉末を酸化性ガスの濃度が5%以上の酸化雰囲気下、100℃以上1000℃以下の温度範囲で熱処理を施すことを特徴とするものである。

【0013】以下に本発明のリチウム二次電池負極用炭素材料の規定に用いた種々の物性値の表現方法、及び測定方法を示す。

【0014】(1) X線回折法… d_{002} 、 L_c
CuK α をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用して、炭素材料に対し(002)回折ピークを測定し、そのピーク位置及びその半値幅より、それぞれ d_{002} 、 L_c を算出する。算出方法は学振法に従うものであり、具体的な方法は「炭素繊維」(近代編集社、昭和61年3月発行)733~742頁などに記載されている。

【0015】(2) 熱膨張係数(CTE)

2-1) 試料調整

得られた黒鉛化炭素粉末に、バインダーピッチ粉を30~50重量%の割合で混合、混練したものをビンミル等を用いて平均粒度が10~30 μm となるように粉砕して調整する。

【0016】混合にはニーダーを用い、200~300℃で所定の時間、開放系で混練することにより、バインダーピッチ中の揮発成分を除去し、測定に用いる成型体の焼成時の膨れによる割れを防ぐ。

【0017】2-2) 成型と焼成、黒鉛化処理

2-1) で調整した試料を金型を用いてプレス成型し、ブロックを予備成型する。さらに、このブロックをCIP(冷間等方静水圧プレス)法により最終成型を行い、成型したブロックを不活性雰囲気下、比較的緩やかな昇

温速度で2600℃まで昇温、2600℃で1時間保持して、ブロック中のバインダーピッチ成分を黒鉛化し、測定用試料を調製する。

【0018】2-3) 熱膨張率の測定

黒鉛化処理したブロックから10mm×10mm×50mmの成型体を切り出す。この成型体の長さを、室温(L_{RT})と500℃(L_{500})で測定し、下式 $CTE = (L_{500} - L_{RT}) / L_{RT} \times (500 - \text{室温})$ により熱膨張率(CTE)を算出する。

【0019】(3) ラマン分光法… $R = I_{1360} / I_{1580}$

黒鉛構造の有する9種の格子振動のうち、網面内格子振動に相当する E_{2g} 型振動に対応した1580 cm^{-1} 近傍のラマンスペクトルと、主に表層部での結晶欠陥、積層不整等の結晶構造の乱れを反映した1360 cm^{-1} 近傍のラマンスペクトルを514.5nmの波長をもつアルゴンレーザーを用いたラマン分光分析器(日本分光社製NR1100)により測定する。それぞれのラマンスペクトルのピーク強度からその強度比 $R = I_{1360} / I_{1580}$ を算出する。但し、この測定に用いる試料はその平均粒度を10~30 μm になるように調製したものとする。

【0020】(4) 揮発分

生コークス1gを磁性坩堝に入れて蓋をしたものを950℃で保持した炉に5分間挿入した場合の挿入前後の重量変化より算出する。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に本発明の具体的な内容について述べる。

【0022】本発明は、か焼する前の揮発分を含んだ黒鉛化の発達しやすい生コークスを酸化性ガス雰囲気下で熱処理して酸化した後、黒鉛化処理をすることにより、揮発分を含まないか焼コークスを黒鉛化処理したものと比較して、黒鉛化炭素粉末の少なくとも表面部分が乱れた構造になるため、高い放電容量、優れたサイクル特性を保持したまま高い初期充放電効率を示すことを可能にするものである。

【0023】すなわち本発明は、リチウム二次電池用炭素負極材料として有望なか焼コークスの初期充放電効率を改善することを目的として、黒鉛化度が高く、光学的異方性相を適度に緻密な組織を保持したまま、さらに炭素粉末の表面部分が乱れた構造にするために、揮発分を含んだ生コークス粉末を用いて酸化性ガス雰囲気下で熱処理した後、超高温熱処理をすることで完成するに至ったものである。従って、本発明は反応性に富む脂肪族側鎖や芳香族炭化水素等を酸化雰囲気下で酸化することにより、黒鉛化後の炭素粉末の少なくとも表面部分に結晶化の低い部分を形成させることが本質的に重要である。

【0024】酸化処理の過程では、生コークスを構成する α レジン(キノリン不溶分:芳香環が50環以上程度が主)、 β レジン(トルエン不溶分:芳香環が50環程度までが主)、 γ レジン(トルエン可溶分:芳香環が1

0環以下程度が主)のうち、脂肪族側鎖を多く含む反応性に富んだ γ レジンが優先的に酸化され、一部は低分子芳香族などとして揮散するが、ほとんどは液相、固相の状態で重縮合を起こし、主に側鎖部位での酸化、架橋により芳香族構造の配列の乱れた炭素前駆体が生成したと考えられる。また、この炭素前駆体はその後の黒鉛化でも酸化された部位での乱れた配列は大きく変わることがなく、構造欠陥、積層不整となって黒鉛構造の発達が阻害されたために、その黒鉛化粉末が飛躍的に高い初期効率を示すことになったと推察する。本発明は、このような反応性の高い成分を残した生コークスを用い、黒鉛化する前に酸化性ガス雰囲気下で熱処理して酸化させることにより架橋反応を積極的に導入した結果、高い放電容量で優れたサイクル特性を保持したまま、高い充放電初期効率を示す黒鉛化炭素粉末を開発することに成功したものである。

【0025】黒鉛構造の発達度合いの指標である黒鉛化度に関し、炭素質材料を規定するX線回折法によるパラメーターとして、 $d_{002} \leq 0.337\text{nm}$ 、 $Lc \geq 30\text{nm}$ を満たすことが必要であることが判明した。 $d_{002} > 0.337\text{nm}$ 、 $Lc < 30\text{nm}$ の場合には、黒鉛構造の発達の程度が低いと、リチウムのドーブ量が小さく、高い放電容量を得ることができなかった。

【0026】光学的異方性相の発達度合いに関しては、熱膨張係数(CTE)をパラメーターとすることができる。一般に、熱膨張係数(CTE)は炭素粉末の組織の微細化の程度を良く反映することが知られている。即ち、組織が大きい(光学的異方性組織が発達する場合)にはCTEが小さく、組織が微細になるほどCTEは大きくなる。この組織と負極特性に関して検討した結果、熱膨張係数(CTE)は $CTE \geq 3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ を満たすことが必要であることが判明した。 $CTE < 3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の場合には組織の微細化が不十分であるため、負荷特性が良好でなかった。

【0027】炭素粉末の表面層の結晶化の程度に関しては、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法における1360 cm^{-1} バンドの1580 cm^{-1} バンドに対する強度比($R = I_{1360} / I_{1580}$)をパラメーターとすることができる。このR値は材料の表面部分でのグラファイト層の積層配列の規則性の度合いを反映するものであり、R値が大きい場合にはその材料の表面部分の結晶構造が乱れていることを意味する。初期効率の観点からこのR値を検討した結果、 $R \geq 0.3$ を満たすことが必要であることが判明した。 $R < 0.3$ の場合には、初期効率が60%程度にとどまり十分な性能が得られなかった。これは表面層の結晶化が進みすぎて炭素粉末表面での電解質の分解反応が進行しやすくなるためと考察した。

【0028】本発明に用いた生コークスは、リチウム二次電池用炭素負極材料として最適な黒鉛構造(グラファイト層の積層配列規則性)を形成しやすい炭素質材料で

あって、揮発分を重量比で1%以上20%以下含むものであることが望ましい。さらに好ましくは5%以上15%以下である。揮発分が1%より少ないと、その後の酸化処理により形成される材料表面での結晶層の乱れ方が不十分であり、黒鉛化後の炭素粉末の初期効率が高くなかった。また揮発分が20%を越える場合には、最終的に得られる黒鉛化炭素粉末の製造歩留りが低いため経済的理由から好ましくない。生コークスの原料である重質油については、焼成によって黒鉛結晶性が発達しやすいもの、いわゆる黒鉛化のしやすい(易黒鉛化性)ことが

【0029】また、本発明で用いる生コークス粉末の形状は、平均粒度を50 μ m以下にすることが望ましい。平均粒度が50 μ mを超えると、リチウムを材料内部まで挿入することが困難となり、炭素質粉末利用率が低下して放電容量が小さくなってしまふことや、粗い粒度のものがあると実用電池に搭載される100 μ m前後の厚みの電極を作成する上で均一な厚みに成型することが困難になってしまい、炭素質粉末の電極性能を十分に発現させることが困難であった。

【0030】以上のような生コークスの粉砕方法は、上述の平均粒度の範囲であることを満たす方法、装置であれば何らこれを制限するものではないが、例えば、摩擦粉砕型のボールミル、衝撃圧縮粉砕型の振動ディスクミル、振動ボールミル、ジェットミル、剪断粉砕型のカッティングミル、ピンミル等を使用することができる。

【0031】生コークス粉末を酸化処理する条件に関しては、粉末の表面部分のみを十分に酸化させる目的から、酸化性ガスの濃度が5%以上の酸化雰囲気下、100 $^{\circ}$ C以上1000 $^{\circ}$ C以下の温度で処理することが望ましい。より好ましくは、100 $^{\circ}$ C以上700 $^{\circ}$ C以下、さらに好ましくは、150 $^{\circ}$ C以上500 $^{\circ}$ C以下である。酸化性ガス濃度が5%より低い条件下あるいは100 $^{\circ}$ Cより低い温度で処理した場合には、生コークスの酸化反応が十分に進行せず、黒鉛化後の粉末の表面に結晶の乱れた部分が十分に形成されないため、黒鉛化後の粉末の初期効率が高くなかった。また、処理温度が1000 $^{\circ}$ Cを越える場合には、生コークス中の反応活性な部位での酸化反応よりはむしろ生コークス自体の燃焼反応が進行してしまい、反応後にはほとんど何も残らなかった。酸化雰囲気に関しては、生コークス粉末が表面で均一、且つ、十分に酸化されるのであれば特に制限するものではないが、例えば空気単独、酸素単独やそれらの混合雰囲気、あるいは材料表面での酸化力の強い二酸化窒素と空気または二酸化硫黄と空気などの混合ガス雰囲気中、減圧下、常圧下あるいは加圧下で好適に処理することができる。また、熱処理の時間については生コークス粉末に

含まれる揮発分の割合あるいは粒径により異なるため、生コークス粉末が十分に酸化されるのであれば特に限定するものではないが、好ましくは0.05時間以上10時間以下、さらに好ましくは0.1時間以上5時間以下である。また酸化により形成される生コークス粉末の表面の酸化層については、酸化反応自体酸素が材料表面から中心部に向かって時間とともに拡散して進行するため、材料表面でのある特定の領域のみ酸化を強く受けた部分が存在することはない。さらに、酸化程度については生コークス粉末の表面部分が十分に酸化されていれば特にこれを制限するものではないが、例示すれば原料の生コークス粉末に元々含まれる酸素の炭素に対する原子比に対して、酸化処理を受けた後の材料に含まれる酸素の炭素に対する原子比が1.01倍以上50倍以下、さらに好ましくは1.1倍以上30倍以下になるように酸化処理することが望ましい。1.01倍未満では、酸化程度が不十分であり、黒鉛化後の材料表面部分の結晶化が進みすぎるため、初期効率が高くならなかった。これに対し、50倍以上に酸化処理をした場合には、生コークス粉末の全体に渡って酸化、架橋反応が過度に進行してしまい、高い初期効率は示したものの、黒鉛化処理後の炭素粉末全体の黒鉛構造が十分に発達できないため、リチウムが十分にドーブできず放電容量が高くなかった。

【0032】本発明が提供する黒鉛化炭素粉末の成型に関しては、リチウム電池に用いる粉末状電池活物質に対し、通常用いられる方法で成型することが可能であり、黒鉛化炭素粉末の性能を十分に引き出し、且つ、粉末に対する賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定であれば何らこれに制限されるものではないが、例示すれば、黒鉛化炭素粉末にポリテトラフルオロエチレン等フッ素系樹脂粉末をバインダーにしてイソプロピルアルコール等を添加後、乾式混合、混練する方法がある。また、黒鉛化炭素粉末にポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末を添加した後、乾式混合物を金型に挿入し、ホットプレスにより成型する方法もある。さらに、黒鉛化炭素粉末にポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤をバインダーにして、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いて混合することによりスラリーを作成し、集電体上に塗布、乾燥することにより成型することができる。

【0033】本発明の炭素材料は、正極活物質と有機溶媒系電解質と適宜に組み合わせて用いることができるが、これらの有機溶媒系電解質や正極活物質は、リチウム二次電池に通常用いることのできるものであれば、特にこれを制限するものではない。

【0034】正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $LiM(1)_{1-x}M(2)_xO_2$ (式中Xは $0 \leq X \leq 1$ の範囲の数値であり、式中M(1)、

M(2)は遷移金属を表しCo、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snの少なくとも一種類からなる)或いはLiM(1)、M(2)、O₄ (式中Yは0≤Y≤1の範囲の数値であり、式中M(1)、M(2)は遷移金属を表しCo、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snの少なくとも一種類からなる)、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物(V₂O₅、V₆O₁₃、V₂O₄、V₂O₃、etc.)及びそのLi化合物、一般式M_xMo_yS_z、(式中Xは0≤X≤4、Yは0≤Y≤1の範囲の数値であり、式中Mは遷移金属をはじめとする金属を表す)で表されるシェブレル相化合物、或いは活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

【0035】有機溶媒系電解質における有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1-及び1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルサルファイド

*ト等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0036】電解質としては、従来より公知のものを何れも使用することができ、例えば、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiB(C₆H₅)₄、LiCl、LiBr、LiCF₃SO₃、LiCH₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₂C、Li(CF₃CH₂OSO₂)₂N、Li(CF₃CF₂CH₂OSO₂)₂N、Li(HCF₂CF₂CH₂OSO₂)₂N、Li(CF₃)₂CHOSO₂)₂N、LiB[C₆H₄(CF₃)₂]₄、等の一種または二種以上の混合物を挙げることができる。

【0037】

【実施例】

実施例1

石炭系重質油より得られたコークス原料をディレードコーキング法により調製した表1の各割合の揮発分を含む生コークス塊を、振動ディスクミルを用いて一分間粉碎した。粉碎後の生コークス粉末(平均粒度15μm)を常圧下空气中300℃で2時間熱処理して酸化した後、毎分10℃の速度で昇温し、3000℃で一時間黒鉛化処理を施した。得られた黒鉛化粉末の結晶構造、組織、表面部分での結晶化の度合の各指標は表1の通りである。揮発分の量的な違いによる黒鉛結晶性、組織に差異はなく、ラマンスペクトルのピーク強度比のみが異なっていた。

【0038】

【表1】

| サンプルNo. | 揮発分(%) | d(nm) | Lc(nm) | CTE(E-6/℃) | R(-) |
|---------|--------|--------|--------|------------|------|
| 1 | 5 | 0.3367 | 48 | 3.3 | 0.32 |
| 2 | 7 | 0.3366 | 46 | 3.3 | 0.35 |
| 3 | 10 | 0.3367 | 52 | 3.4 | 0.39 |
| 4 | 12 | 0.3367 | 53 | 3.3 | 0.41 |
| 5 | 15 | 0.3368 | 58 | 3.4 | 0.45 |

【0039】このようにして調製した黒鉛化炭素粉末に、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末を5重量%加え、イソプロピルアルコールを用いて混練し、約0.1mm厚の電極シートを作成し、約10.53mgに切り出し(炭素材料に換算して10mg)、集電体であるNiメッシュに圧着することにより負極電極を作成した。

【0040】上記成型電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いた通称三極式セルを用いた。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1混合)にLiPF₆を1mol/lの割合で溶解したものをを用いた。また、充放電試験に際しては、電位規制の下、充電、放電共に定電流(0.5mA/cm²)で行

なった。電位範囲は0Vから1.0V(リチウム金属基準)とした。その電極特性の結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

| サンプルNo. | 放電容量(mAh/g) | | 充放電効率(%) | |
|---------|-------------|-------|----------|-----|
| | 1回目 | 100回目 | 1回目 | 3回目 |
| 1 | 310 | 295 | 85 | 100 |
| 2 | 312 | 294 | 87 | 100 |
| 3 | 307 | 290 | 90 | 100 |
| 4 | 308 | 290 | 89 | 100 |
| 5 | 315 | 299 | 91 | 100 |

【0042】炭素材への初期のリチウムドープにおいて、電解質の分解反応等の副反応が進行していると思わ

11

れる0.8V近傍の電位平坦部分（プラトー）はほとんど観測されないため、初期充放電効率は非常に高くなり、3サイクル目以降はほぼ100%で安定に推移した。また、放電容量も高く、充放電サイクルに伴う容量低下は小さく、非常に優れた電極性能を有していた。

【0043】実施例2

石炭系重質油より得られたコークス原料をディレードコーキング法により調製した揮発分を8%含む生コークス塊を、振動ディスクミルを用いて一分間粉碎した。粉碎後の生コークス粉末（平均粒度18 μ m）を常圧下、表10

3で示した各条件で熱処理して酸化した後、毎分10*

12

*℃の速度で昇温し、3000℃で一時間黒鉛化処理を施した。得られた黒鉛化粉末の結晶構造、組織、表面部分での結晶化の度合の各指標は表3の通りである。尚、サンプル13では酸化ガス雰囲気として空気に二酸化窒素を2%混合したものを、サンプル14では空気に酸化硫黄を2%混合したものを、サンプル15～18は純酸素を用い、それ以外は空気あるいは空気に窒素を混合したもので酸化処理を行った。酸化処理条件によりラマンスペクトルのピーク強度比が異なっていた。

【0044】

【表3】

| サンプルNo. | 酸化ガス濃度(%) | 処理温度(℃) | 処理時間(Hr) | d(nm) | Lc(nm) | CTE(E-6/℃) | R(-) |
|---------|-----------|---------|----------|--------|--------|------------|------|
| 6 | 5 | 250 | 2 | 0.3365 | 45 | 3.4 | 0.34 |
| 7 | 5 | 300 | 2 | 0.3364 | 42 | 3.4 | 0.36 |
| 8 | 10 | 250 | 2 | 0.3365 | 44 | 3.3 | 0.37 |
| 9 | 10 | 300 | 2 | 0.3365 | 46 | 3.3 | 0.38 |
| 10 | 15 | 250 | 2 | 0.3364 | 44 | 3.4 | 0.36 |
| 11 | 15 | 300 | 2 | 0.3365 | 46 | 3.3 | 0.38 |
| 12 | 20 | 300 | 2 | 0.3365 | 44 | 3.3 | 0.39 |
| 13 | 20 | 300 | 2 | 0.3367 | 35 | 3.4 | 0.48 |
| 14 | 20 | 300 | 2 | 0.3365 | 42 | 3.4 | 0.41 |
| 15 | 100 | 300 | 0.5 | 0.3367 | 38 | 3.4 | 0.49 |
| 16 | 100 | 300 | 1 | 0.3368 | 32 | 3.3 | 0.51 |
| 17 | 100 | 300 | 1 | 0.3368 | 33 | 4.5 | 0.52 |
| 18 | 100 | 300 | 1 | 0.3370 | 30 | 5.2 | 0.50 |

【0045】このようにして調製したピッチコークス粉末に、実施例1と同様の手法で電極シートを作成し、負極電極を作成した。

【0046】上記成型電極の単極での電極特性の評価方法は、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比で1：1混合）にLiClO₄を1mol/lの割合で溶解したものを用いた以外は実施例1に準じて行なった。その電極特性の結果を表4に示す。

【0047】

【表4】

| サンプルNo. | 放電容量(mAh/g) | | 充放電効率(%) | |
|---------|-------------|-------|----------|-----|
| | 1回目 | 100回目 | 1回目 | 3回目 |
| 6 | 311 | 288 | 85 | 100 |
| 7 | 310 | 290 | 86 | 100 |
| 8 | 308 | 288 | 86 | 100 |
| 9 | 307 | 289 | 88 | 100 |
| 10 | 304 | 290 | 88 | 100 |
| 11 | 309 | 293 | 90 | 100 |
| 12 | 312 | 299 | 89 | 100 |
| 13 | 310 | 294 | 89 | 100 |
| 14 | 309 | 290 | 88 | 100 |
| 15 | 307 | 289 | 87 | 100 |
| 16 | 310 | 290 | 90 | 100 |
| 17 | 305 | 290 | 91 | 100 |
| 18 | 303 | 291 | 92 | 100 |

【0048】炭素材への初期のリチウムドーブにおいて、実施例1と同様電解質の分解反応等の副反応が進行していると思われる0.8V近傍の電位平坦部分（プラトー）はほとんど観測されないため、初期充放電効率は非常に高く、3サイクル目以降はほぼ100%で安定に推移した。また、放電容量も高く、充放電サイクルに伴う

容量低下は小さく、優れた電極性能であった。

【0049】実施例3

実施例1のサンプル1、3、実施例2のサンプル12、16の炭素質材料を用いてコイン型電池（各々電池A、B、C、Dとする。）を作成し（電池のサイズ：外径20mmφ、厚さ2.3mm）、その電池特性を調べた。

【0050】負極は、各炭素粉末にバインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末を5重量%加え、N-メチルピロリドンを用いて混合してスラリーを作成し、銅箔の上に均一の厚みになるように塗布、乾燥することにより電極シートを作成し、このシートから直径約16mmφの円形に切り出すことにより負極電極を作成した。

【0051】一方、正極は、炭酸リチウムと炭酸コバルトから調製した LiCoO_2 を用い、この粉末にポリフッ化ビニリデン粉末を5重量%、ケッチェンブラックを5重量%加え、N-メチルピロリドンを用いて混合してスラリーを調製し、アルミ箔の上に均一に塗布、乾燥することにより電極シートを作成した。このシートから直径約16mmφの円形に切り出すことにより正極電極を作成した。

【0052】以上の正極電極、負極電極を用い、電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比1：1混合）に LiBF_4 を1mol/lの濃度で溶解したものを用い、セパレーターにポリプロピレンの不織布を用いて簡易型コイン形状電池を作成し、端子電圧の放電下限電圧を3.0V、充電上限電圧を4.2Vとした電位範囲の下、定電流（0.5mA/cm²）充放電試験を行なった。その試験結果を表5に示す。どのコイン型電池においても、炭素負極の単極試験結果を非常に良く反映した結果となった。即ち、初々30

| 黒鉛化温度(℃) | d(nm) | Lc(nm) | CTE(E-6/℃) | R(-) |
|----------|--------|--------|------------|------|
| 3000 | 0.3369 | 35 | 3.5 | 0.20 |

【0056】このようにして調製した黒鉛化炭素粉末を用いて、実施例1と同様の試験を行った。表7にその結果を示す。炭素粉末への初期のリチウムドープにおいて、0.6V～0.9Vの長い電位平坦部分（プラトー）が観測され、副反応がかなりの割合で進行することから、充放電効率が非常に低い数値となった。また、この充放電反応は5サイクル目以降にようやくほぼ100%に到達し、その後は100%で推移した。

【0057】

【表7】

| 黒鉛化温度(℃) | 放電容量(mAh/g) | | 充放電効率(%) | |
|----------|-------------|-------|----------|-----|
| | 1回目 | 100回目 | 1回目 | 5回目 |
| 3000 | 295 | 210 | 61 | 99 |

* 期の充放電サイクルにおいて、非常に高い充放電効率となり、5サイクル目には100%となりその後も100%で推移した。また、炭素材料の重量あたりの放電容量も高く、充放電サイクルに伴う容量低下は非常に小さく、優れた電極性能であった。

【0053】

【表5】

| 電池No. | 放電容量(mAh/g)* | | 充放電効率(%) | |
|-------|--------------|-------|----------|-----|
| | 1回目 | 100回目 | 1回目 | 5回目 |
| A | 301 | 293 | 82 | 100 |
| B | 298 | 289 | 85 | 100 |
| C | 305 | 295 | 86 | 100 |
| D | 304 | 292 | 86 | 100 |

* 炭素粉末1gあたりの放電容量を示す。

【0054】比較例1

実施例2で用いたのと同じ生コークス塊を還元性雰囲気下、1500℃で一時間焼成して調製した焼ピッチコークス塊を、振動ディスクミルを用いて一分間粉砕した。得られた粉末（平均粒度16μm）を毎分10℃の速度で昇温して3000℃で一時間黒鉛化処理を施した。得られた黒鉛化炭素粉末の結晶構造、組織、表面部分での結晶化の度合の各指標は表6の通りである。結晶構造、組織は実施例1、2とほぼ変わらないが、ラマンスペクトルのピーク強度比がかなり小さな値となり、材料表面の黒鉛結晶の乱れが少ないものと思われる。

【0055】

【表6】

【0058】比較例2

表8で示される各割合の揮発分を含む生コークス塊を振動ディスクミルを用いて一分間粉砕した。得られた粉末（平均粒度15μm）を常圧下、表8に示した各酸素分圧下で300℃、1時間酸化した後に、毎分10℃の速度で昇温して3000℃で一時間黒鉛化処理を施した。得られた黒鉛化炭素粉末の結晶構造、組織、表面部分での結晶化の度合の各指標は表8の通りである。各材料の結晶構造、組織は実施例1、2とほぼ変わらないが、ラマンスペクトルのピーク強度比がかなり小さな値となり、材料表面の黒鉛結晶の乱れが少ないものと思われる。

【0059】

【表8】

| サンプルNo. | 揮発分(%) | 酸化ガス濃度(%) | d(nm) | Lc(nm) | CTE(E-6/℃) | R(-) |
|---------|--------|-----------|--------|--------|------------|------|
| 19 | 0.1 | 20 | 0.3365 | 48 | 3.3 | 0.21 |
| 20 | 0.3 | 20 | 0.3366 | 46 | 3.4 | 0.23 |
| 21 | 10 | 1 | 0.3367 | 42 | 3.4 | 0.20 |
| 22 | 10 | 3 | 0.3367 | 41 | 3.3 | 0.22 |

【0060】このようにして調製した黒鉛化炭素粉末を用いて、実施例1と同様の試験を行った。表9にその結果を示す。炭素粉末への初期のリチウムドーピングにおいて、0.6V～0.9Vの長い電位平坦部分（プラトー）が観測され、副反応がかなりの割合で進行することから、充放電効率が非常に低い数値となった。また、この充放電反応は5サイクル目以降にようやくほぼ100%に到達し、その後は100%で推移した。

【0061】

【表9】

| サンプルNo. | 放電容量(mAh/g) | | 充放電効率(%) | |
|---------|-------------|-------|----------|-----|
| | 1回目 | 100回目 | 1回目 | 5回目 |
| 19 | 308 | 283 | 63 | 99 |
| 20 | 304 | 280 | 67 | 100 |
| 21 | 302 | 279 | 61 | 99 |
| 22 | 303 | 277 | 65 | 100 |

【0062】比較例3

実施例2で用いたのと同じ生コークス粉末を、常圧下、空气中で1200℃、1時間酸化したところ、材料は全て燃焼し、何も残らなかった。

【0063】

【発明の効果】以上の説明からも明白なように、本発明のリチウム二次電池用炭素負極材料は、揮発分を含んだ生コークス粉末を酸化雰囲気下で酸化した後に黒鉛化して調製される黒鉛化炭素粉末であって、材料全体の黒鉛結晶性が高く、光学的異方性相の微細な組織を有したまま、通常のか焼コークス粉末の超高温熱処理では得られないような炭素粉末の表面部分で結晶化の低い構造となるため、高い放電容量、充放電の繰り返しに対する放電容量の低下が少ない優れたサイクル特性を保持した上で、

リチウムの挿入-脱離の充放電効率が非常に高い。従って、本材料を負極として用いた場合、小型、軽量、且つ、容量の大きな実用電池を製造することが可能となるものである。

【0064】